

**1,3-dimethyl-5-fluoro-pyrazole-4-carboxamide derivatives, their preparation and their use as microbicides**

**1,3-dimethyl-5-fluoro-pyrazole-4-carboxamide derivatives, their preparation and their use as microbicides**

Patent Number: ☐ US6054473

Publication date: 2000-04-25

Inventor(s): KUGLER MARTIN (DE); STENZEL KLAUS (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); TIEMANN RALF (DE); WACHTLER PETER (DE); BIELEFELDT DIETMAR (DE); ELBE HANS-LUDWIG (DE)

Applicant(s):: BAYER AG (DE)

Requested Patent: ☐ DE19629826

Application Number: US19990230160 19990120

Priority Number(s): DE19961029826 19960724; WO1997EP03692 19970711

IPC Classification: A01N43/56 ; C07D231/16

EC Classification: A01N43/56, C07D231/16

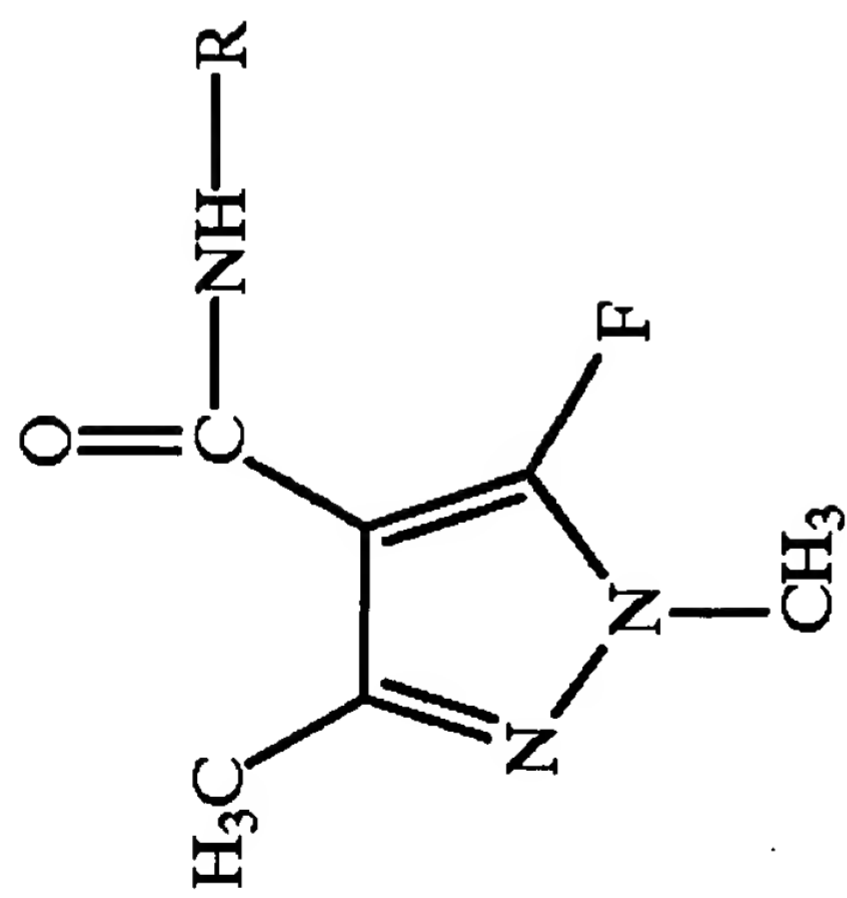
EC Classification: A01N43/56 ; C07D231/16

Equivalents: AU3693797, ☐ EP0915852 (WO9803486), JP2000515145T, ☐ WO9803486

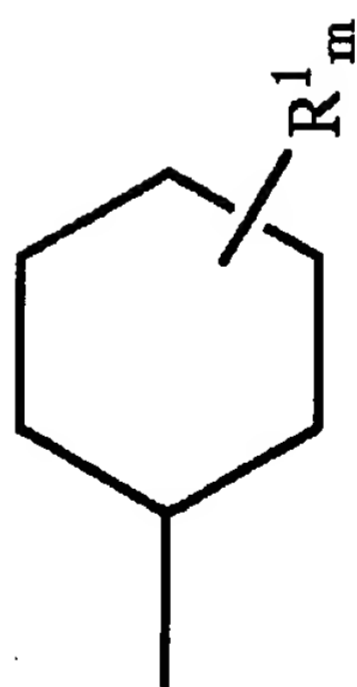
**Abstract**

PCT No. PCT/EP97/03692 Sec. 371 Date Jan. 20, 1999 Sec. 102(e) Date Jan. 20, 1999 PCT Filed Jul. 11, 1997 PCT Pub. No. WO98/03486 PCT Pub. Date Jan. 29, 1998 The invention concerns 1,3-dimethyl-5-fluoro-pyrazole-4-carboxamides of formula (I) in which R stands for a group of formula (II) or (III), in which: R1 stands for alkyl, cycloalkyl, bicycloalkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; m stands for integers from 0 to 3 or two vicinal R1 groups together stand for an alkylene chain with 3 or 4 carbon atoms; R2 stands for alkyl, cycloalkyl, bicycloalkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; and n stands for integers from 0 to 3 or two vicinal R2 groups together stand for an alkylene chain with 3 or 4 carbon atoms. The invention further concerns a process for preparing the novel substances, and their use for combating undesirable micro-organisms for plant- and material-protection purposes.

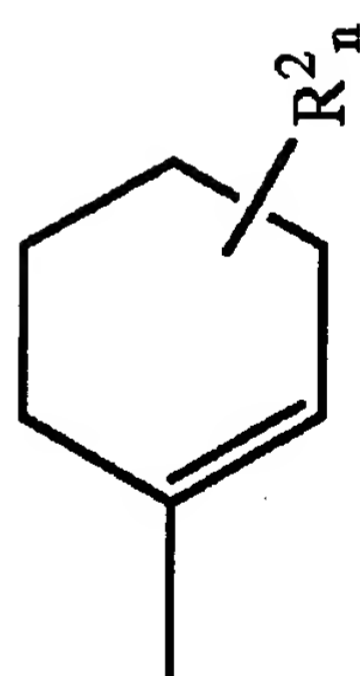
(I)



(II)



(III)



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 196 29 826 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 07 D 231/14  
C 07 D 231/16  
A 01 N 43/56

②① Aktenzeichen: 196 29 826.1  
②② Anmeldetag: 24. 7. 96  
②③ Offenlegungstag: 29. 1. 98

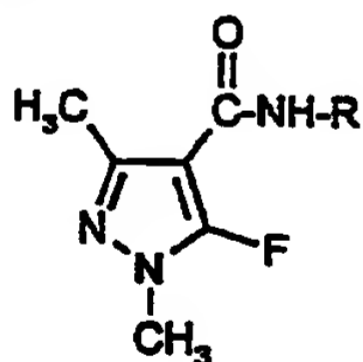
DE 196 29 826 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Elbe, Hans-Ludwig, Dr., 42329 Wuppertal, DE;  
Bielefeldt, Dietmar, Dr., 40883 Rathingen, DE;  
Tiemann, Ralf, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Dutzmann,  
Stefan, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 40764 Langenfeld, DE;  
Stenzel, Klaus, Dipl.-Biol. Dr., 40595 Düsseldorf, DE;  
Kugler, Martin, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Wachtler,  
Peter, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE

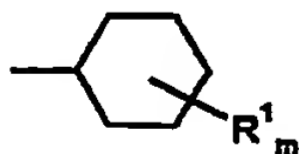
⑤④ 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide

⑤⑦ Neue 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der For-  
mel

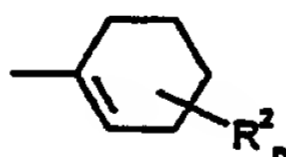


(I)

In welcher  
R für eine Gruppierung der Formel



oder



steht,

worin  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m und n die in der Beschreibung angegebenen  
Bedeutungen haben,  
ein Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren  
Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganis-  
men im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

DE 196 29 826 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 065/283

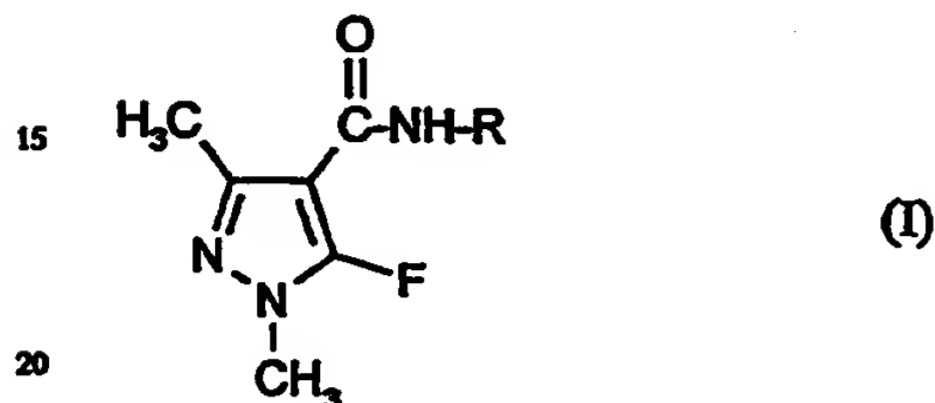
16/24

## Beschreibung

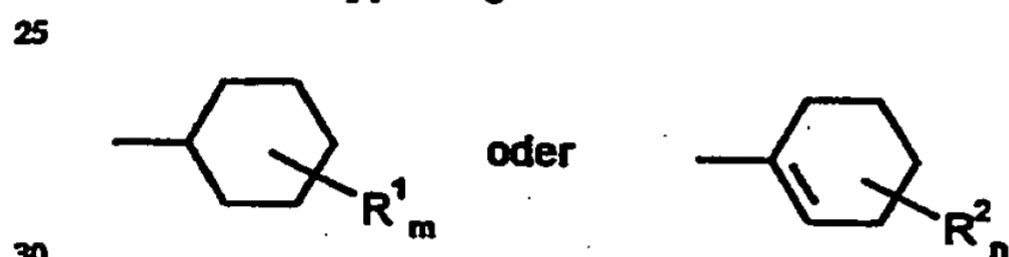
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide.

Es ist bereits bekannt, daß zahlreiche Pyrazolcarboxamide fungizid Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93-11 117 und EP-A 0 589 313). So lassen sich z. B. 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-(2-cydo p-tyl)-anilid und 1,3-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure-N-(2-sec.-butyl-cyclohexyl)-amid zur Bekämpfung von Pilzen verwenden. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel

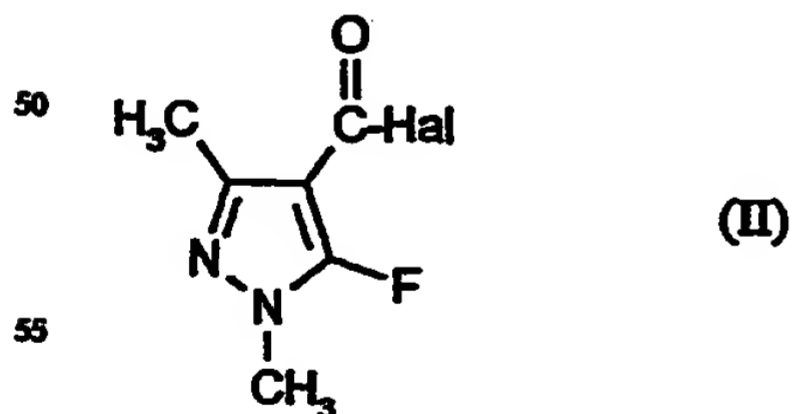


in welcher  
R für eine Gruppierung der Formel



steht,  
worin  
R<sup>1</sup> für Alkyl, Cycloalkyl, Bicycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  
35 Aralkyl steht,  
m für ganze Zahlen von 0 bis 3 steht,  
oder  
zwei vicinale R<sup>1</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen,  
R<sup>2</sup> für Alkyl, Cycloalkyl, Bicycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes  
40 Aralkyl steht und  
n für ganze Zahlen von 0 bis 3 steht,  
oder  
zwei vicinale R<sup>2</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen,  
gefunden.

45 Weiterhin wurde gefunden, daß man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) erhält, wenn man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäurehalogenide der Formel



in welcher  
60 Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,  
mit Aminen der Formel



65 in welcher  
R die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als das 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-(2-cycloheptyl)-anilid und das 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-N-(2-sec.-butyl-cyclohexyl)-amid, welches konstitutionell ähnliche, vorbekannte Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung sind.

Die erfindungsgemäßen 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

R steht vorzugsweise für eine Gruppierung der Formel



worin

R<sup>1</sup> vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, m vorzugsweise für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

oder

zwei vicinale R<sup>1</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen, R<sup>2</sup> vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht und für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

oder

zwei vicinale R<sup>2</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Besonders bevorzugt sind 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I), in denen R für eine Gruppierung der Formel



steht, worin

R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, 2-Ethyl-butyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Bicyclo[2,2,1]heptyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl substituiertes Phenyl oder für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Phenylteil einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl substituiert sein kann,

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R<sup>1</sup> für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,

oder

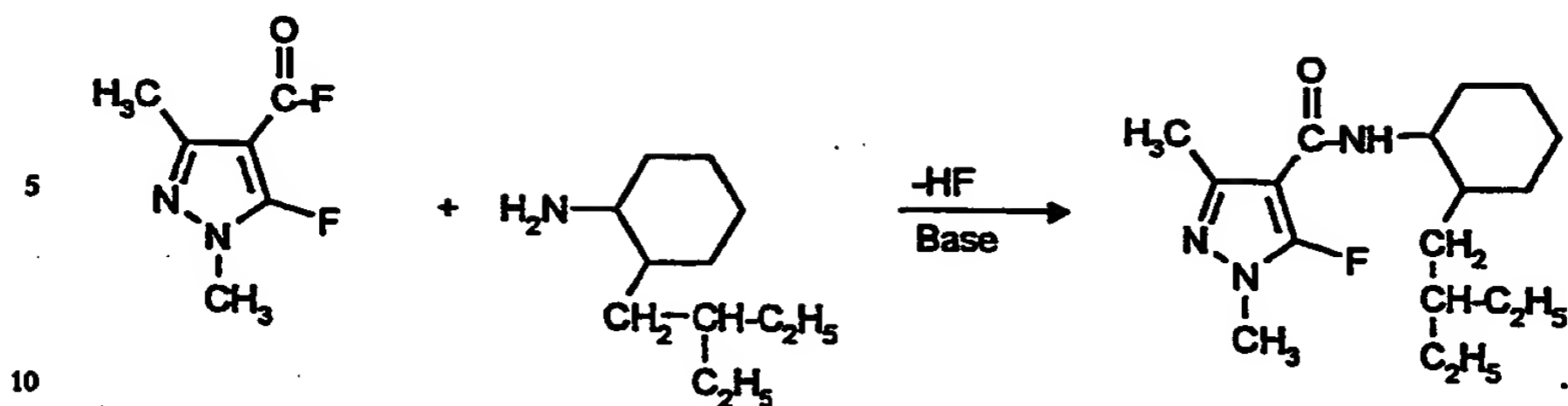
zwei vicinale R<sup>1</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen, R<sup>2</sup> für Methyl, Ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, 2-Ethyl-butyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Bicyclo[2,2,1]heptyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl substituiertes Phenyl oder für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Phenylteil einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl substituiert sein kann und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

oder

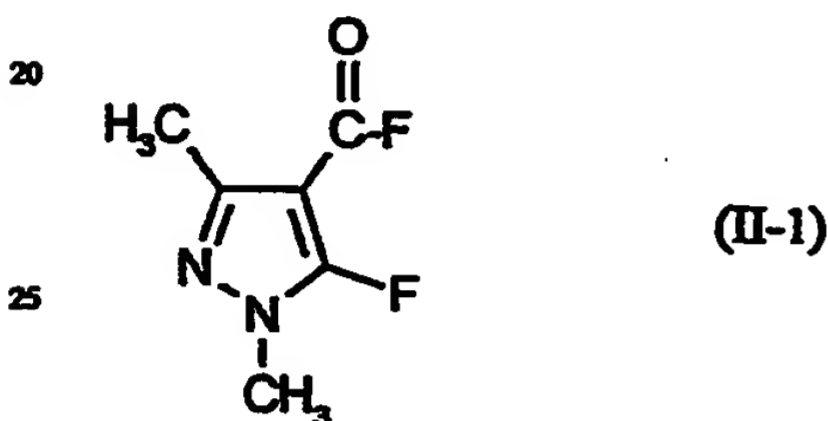
zwei vicinale R<sup>2</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Verwendet man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorid und 2-(2-Ethyl-but-1-yl)-cyclohexylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

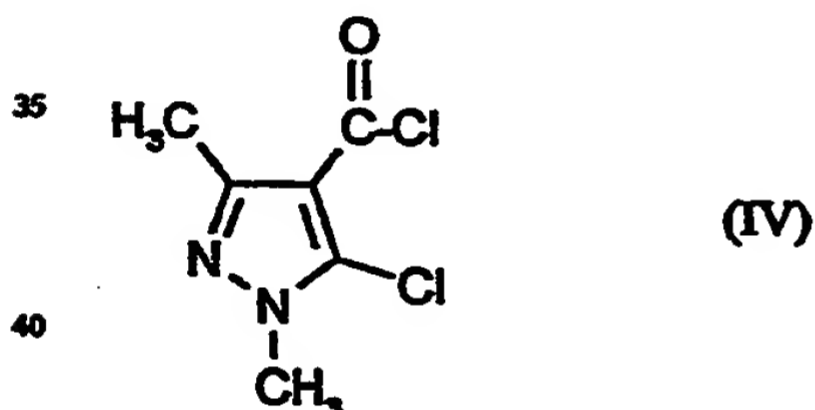


15 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-halogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. Hal steht auch vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

Die 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-halogenide sind teilweise bekannt (vgl. WO 93-11 117). Das 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorid der Formel



30 ist bisher noch nicht bekannt. Es läßt sich herstellen, indem man 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid der Formel



mit Fluoriden gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

45 Das bei dem obigen Verfahren als Ausgangsstoff benötigte 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazol-4-carbonsäure-chlorid der Formel (IV) ist bekannt (vgl. JP-A 1990-85 257 und Chem. Abstr. 113, 78 387).

Als Reaktionskomponenten kommen bei dem Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorid der Formel (II-1) alle üblichen Metallfluoride, Ammoniumfluorid und Phosphoniumfluoride in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallfluoride, wie Kaliumfluorid und Cäsiumfluorid, ferner 50 Ammoniumfluorid oder Triphenylmethylphosphonium-fluorid. Die Fluoride sind bekannt.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Herstellung des 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäure-fluorids der Formel (II-1) nach dem obigen Verfahren alle üblichen polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methylt-butylether, Methylt-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol, ferner Ketone, wie 55 Aceton, Butanon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, außerdem Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; weiterhin Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; ferner Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, und auch Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, oder Sulfone, wie Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem obigen Verfahren zur Herstellung des 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorids der Formel (II-1) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 150 und 200°C.

Bei der Herstellung des 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorids der Formel (II-1) nach dem obigen Verfahren arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

65 Bei der Herstellung des 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-fluorids der Formel (II-1) nach dem obigen Verfahren setzt man auf 1 Mol an 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid der Formel (IV) im allgemeinen 2 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 4 Mol an Fluorid ein. Im einzelnen geht man im allgemeinen so vor, daß man eine Lösung von Fluorid in einem Solvens mit 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol-4-carbonsäure-chlorid

versetzt und das entstehende Gemisch bis zur Beendigung der Umsetzung auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, daß man das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterwirft.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Reaktionskomponenten benötigten Amin sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

Die Amine der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. EP-A 0 529 313).

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Reaktionen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Es ist jedoch auch möglich, ohne zusätzliches Säurebindemittel zu arbeiten, oder die Aminkomponente in einem Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Säurebindemittel fungiert.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-amylother, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, oder Sulfone, wie Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-halogenid der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol oder auch einen Überschuß an Amin der Formel (III) sowie 1 bis 3 Mol an Säurebindemittel ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhältnissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, daß man das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abtrennt und nach dem Trocknen unter vermindertem Druck einengt. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Chromatographie oder Umkristallisation, von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;  
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;  
Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;  
Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;  
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;  
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;  
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;  
Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;  
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;  
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;  
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;  
Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;  
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;  
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;  
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

- Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotii mm;  
 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;  
 Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;  
 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;  
 5 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;  
 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;  
 Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;  
 Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;  
 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;  
 10 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;  
 Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;  
 Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.
- Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und  
 15 des Bodens.
- Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Venturia-, Podosphaera-, Phytophthora- und Plasmopara-Arten, einsetzen. Mit gutem Erfolg werden auch Reiskrankheiten, wie beispielsweise Pyricularia-Arten, bekämpft.
- 20 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.
- Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden  
 25 sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere  
 30 und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.
- Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende  
 35 Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.
- Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
- Alternaria, wie Alternaria tenuis,  
 Aspergillus, wie Aspergillus niger,  
 Chaetomium, wie Chaetomium globosum,  
 40 Coniophora, wie Coniophora puetana,  
 Lentinus, wie Lentinus tigrinus,  
 Penicillium, wie Penicillium glaucum,  
 Polyporus, wie Polyporus versicolor,  
 Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,  
 45 Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,  
 Trichoderma, wie Trichoderma viride,  
 Escherichia, wie Escherichia coli,  
 Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,  
 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.
- 50 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit  
 55 Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten  
 60 oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler  
 65 Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Träger-

stoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

#### Fungizide

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat(Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufra-  
neb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Di-  
methirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dit-  
hianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropi-  
morph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilate, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Iaconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaldione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfloroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfosax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthion, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Teclotalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofosmethyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-880 1, 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid, 2-Aminobutan, 2-Phenylphenol(OPP), 8-Hydroxychinolin-sulfat,

- cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,  
 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,  
 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,  
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thienyldicarboxylat,  
 2,6-Dichlor-N-[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl-benzamid,  
 (E)- $\alpha$ -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,  
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,  
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,  
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,  
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,  
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,  
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,  
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,  
 1-[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl-1H-1,2,4-triazol,  
 Methantetrathiol-Natriumsalz,  
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,  
 N-[3-Chlor-4,5-bis(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,  
 $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,  
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,  
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,  
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinoxalin-5(4H)-on,  
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,  
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,  
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,  
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,  
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,  
 2-[(1-Methylethyl)sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,  
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'-(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,  
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolyldicarbonyl)-DL-alaninat,  
 Kaliumhydrogencarbonat,  
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl-1H-imidazol,  
 1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,  
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,  
 2-[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- $\beta$ -D-glycopyranosyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrro-  
 lo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,  
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,  
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,  
 O,O-Diethyl[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,  
 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor- $\beta$ -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  
 3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,  
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,  
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,  
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropancarboxamid,  
 3,5-Dichlor-N-[cyan-[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,  
 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,  
 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,  
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,  
 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.

## Bakterizide

- 60 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

## Insektizide/Akarizide/Nematizide

- 65 Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloeth - carb, Chlorethoxyf s, Chl rfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chl rpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, 5  
Deltamethrin, Demet n M, Demeton S, Demet n-S-methyl, Diafenthiuron, Diazin n, Dichlofenthion, Dichlorv s, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfot n, Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Eth n, Eth fenprox, Ethoproph s, Etrimphos, Fenarniph s, Fenazaquin, Fenbutatin xid, Fenitrothion, Fen bucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxur n, 10  
Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, 15  
Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetro 20  
zin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, RH 5992, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetra 25  
chlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xytilcarb, Zetamethrin. 30

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, 35  
Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugswei- 40  
se zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich. 45

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

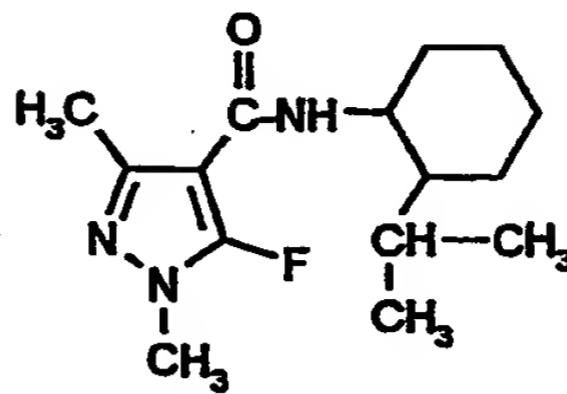
Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die 50  
Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, 55  
Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z. B. dem zusätzlichen Schutz vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe gehen aus den folgenden Beispielen hervor. 60

## Herstellungsbeispiele

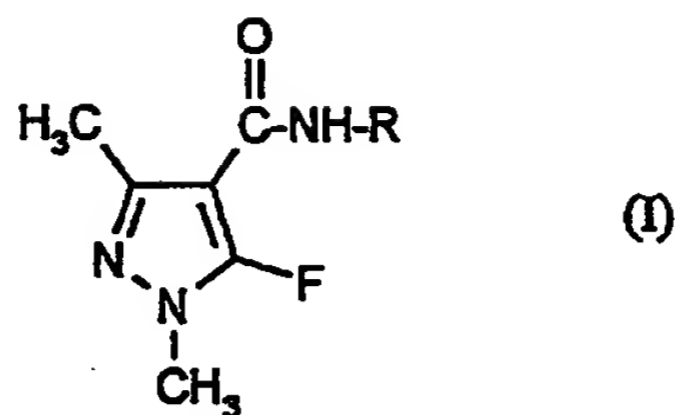
## Beispiel 1



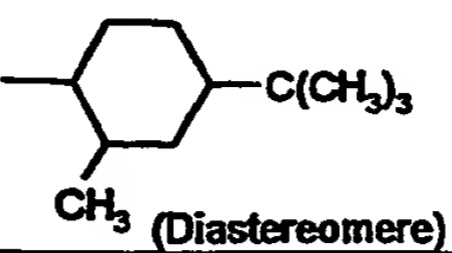
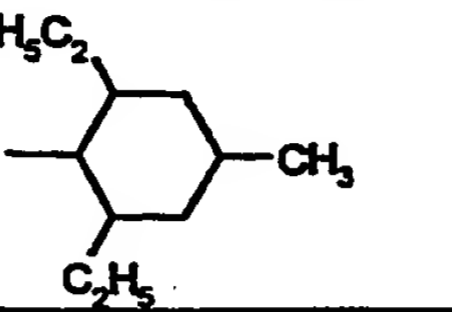
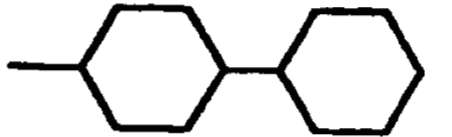
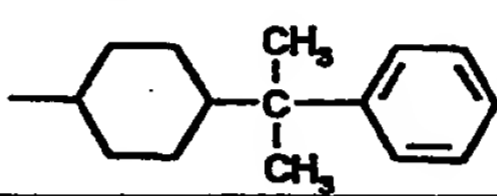
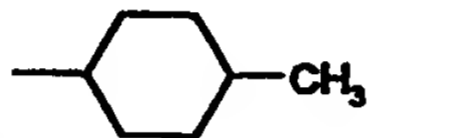
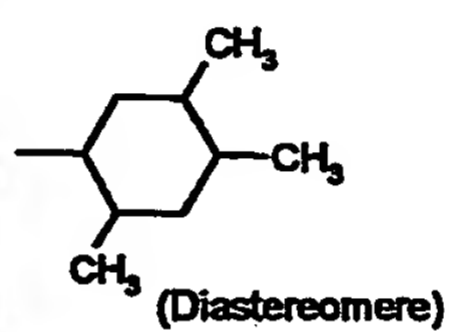
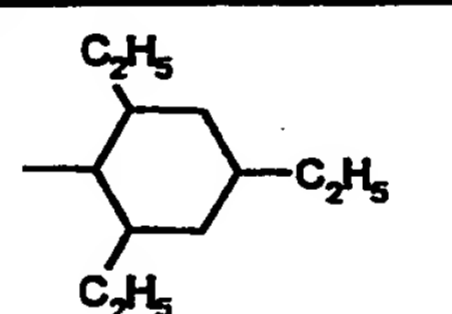
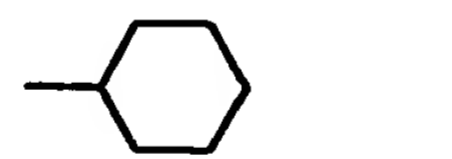
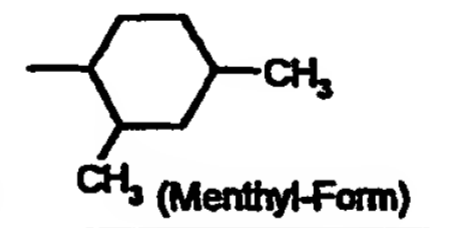
In ein Gemisch aus 2,1 g (0,015 Mol) 2-Isopropyl-cyclohexylamin, 1,5 g (0,015 Mol) Triethylamin und 40 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 2,6 g (0,015 Mol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäurechlorid in 10 ml Toluol eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit n-Hexan verrührt. Das dabei anfallende Festprodukt wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 3,6 g (85,4% der Theorie) an 5-Fluor-1,3-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-(2-isopropyl)-cyclohexylamid. Fp. 126°C

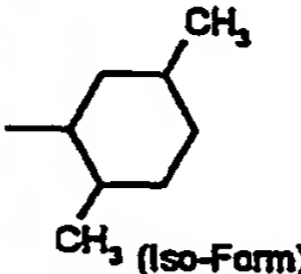
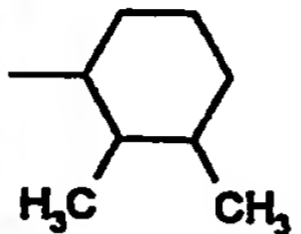
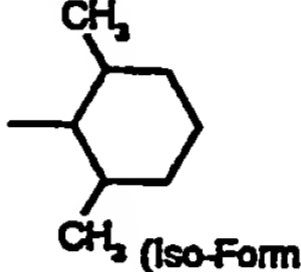
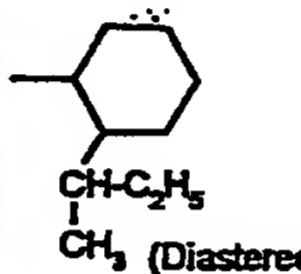
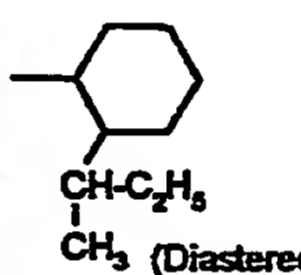
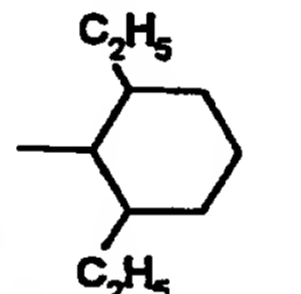
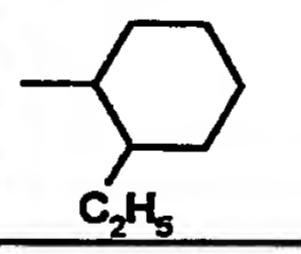
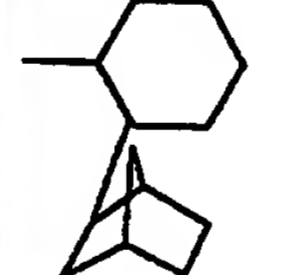
In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle aufgeführten 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) hergestellt.

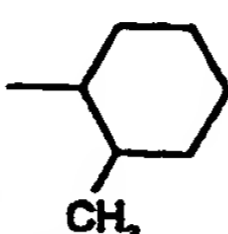
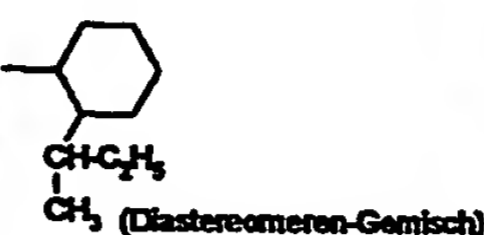
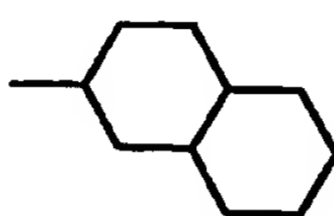
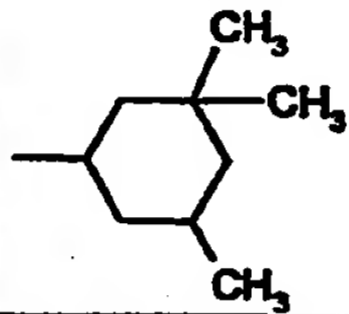
Tabelle 1



Beispiel-Nr.	R	Physik. Konstante
2		$^1\text{H-NMR}^*)$ $\delta = 2,44$ (s, 3H)
3		$^1\text{H-NMR}^*)$ $\delta = 3,60$ (s, 3H)
4		Fp. $78^\circ\text{C}$
5		Fp. $107^\circ\text{C}$
6		Fp. $173^\circ\text{C}$
7		Fp. $155^\circ\text{C}$
8		$^1\text{H-NMR}^*)$ $\delta = 3,69$ (s, 3H)

Beispiel-Nr.	R	Physik. Konstante
9	 (Diastereomere)	Fp. 126°C
10		Fp. 167°C -
11		Fp. 177°C
12		$^1\text{H-NMR}^*)$ $\delta = 3,67$ (s, 3H)
13		Fp. 116°C
14	 (Diastereomere)	Fp. 129°C -
15		Fp. 98°C
16		Fp. 147-148°C .
17	 (Menthyl-Form)	Fp. 176-177°C

Beispiel-Nr.	R	Physik. Konstante
18	 CH <sub>3</sub> (Iso-Form)	Fp. 96-98°C
19	 H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Fp. 119-122°C
20	 CH <sub>3</sub> (Iso-Form)	Fp. 137°C
21	 CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub> (Diastereomer A)	<sup>1</sup> H-NMR*) δ = 3,71 (s, 3H)
22	 CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub> (Diastereomer B)	<sup>1</sup> H-NMR*) δ = 3,62 (s, 3H)
23	 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 140°C
24	 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp- 163-164°C
25		Fp. 146°C

Beispiel-Nr.	R	Physik. Konstante
26		Fp. 139-141°C
27		$^1\text{H-NMR}^*)$ $\delta = 2,45 \text{ (s, 3H)}$
28		Fp. 139°C
29		Fp. 91°C

<sup>\*)</sup> Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) mit Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard aufgenommen. Angegeben ist jeweils die chemische Verschiebung als  $\delta$ -Wert in ppm.

#### Verwendungsbeispiele

##### Beispiel A

##### Erysiphe-Test (Gerste)/protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. hordei bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigt die im Beispiel 2 offenbarte erfindungsgemäße Verbindung bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 100%.

##### Beispiel B

##### Pyrenophora teres-Test (Gerste)/protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die ge-

wünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Pyrenophora* teres besprüht.

Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigt die im Beispiel 2 offenbarte erfindungsgemäße Verbindung bei einer Aufwandmenge von 125 g/ha einen Wirkungsgrad von 100%.

#### Beispiel C

#### Materialschutz-Test

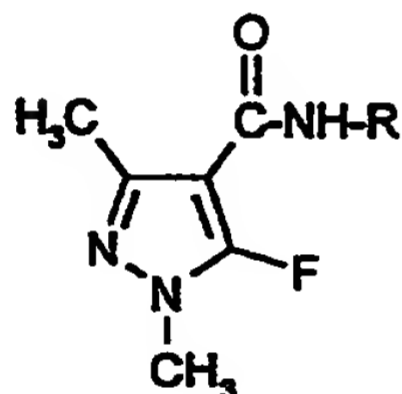
Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze werden die minimalen Hemmkonzentrationen (MKH-Werte) von erfindungsgemäßen Verbindungen bestimmt:

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5.000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen von Testorganismen. Nach zweiwöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70% relativer Luftfeuchtigkeit wird die minimale Hemmkonzentration (MKH-Wert) bestimmt. Der MKH-Wert kennzeichnet die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 16 und 19 offenbarten Verbindungen bei *Chaetomium globosum* MHK-Werte von 100 und bei *Aspergillus niger* MHK-Werte von 200 bzw. 400.

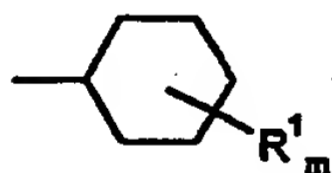
#### Patentansprüche

##### 1. 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel

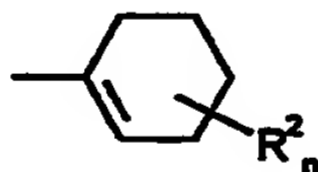


(I)

in welcher  
R für eine Gruppierung der Formel



oder



steht,  
worin

R<sup>1</sup> für Alkyl, Cycloalkyl, Bicycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht,

m für ganze Zahlen von 0 bis 3 steht,  
oder

zwei vicinale R<sup>1</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen,

R<sup>2</sup> für Alkyl, Cycloalkyl, Bicycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

n für ganze Zahlen von 0 bis 3 steht,  
oder

zwei vicinale R<sup>2</sup>-Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen.

2. 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen  
R vorzugsweise für eine Gruppierung der Formel



5

steht, worin

$R^1$  vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

10

 $m$  vorzugsweise für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

15

oder

zwei vicinale  $R^1$ -Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen,

20

$R^2$  vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht und

 $n$  für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

25

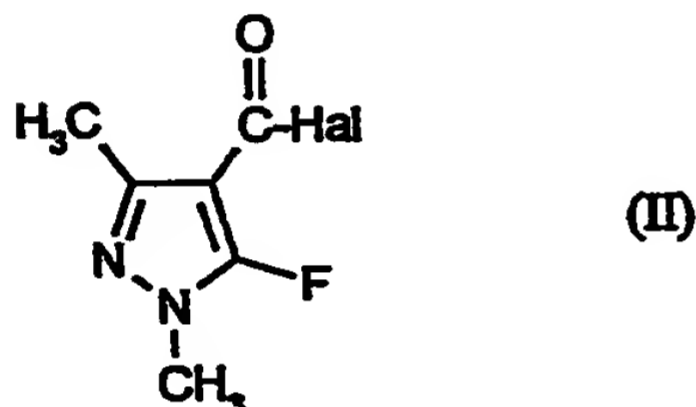
oder

zwei vicinale  $R^2$ -Reste gemeinsam für eine Alkylenkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen stehen.

3. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carbonsäure-halogenide der Formel

30

35



40

in welcher

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,  
mit Aminen der Formel

45

 $H_2N-R$  (III)

in welcher

R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

50

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

5. Verwendung von 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

55

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dimethyl-5-fluor-pyrazol-4-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

60

65